

Шабалін Б.Г.<sup>1</sup>, Тітов Ю.О.<sup>2</sup>, Чумак В.В.<sup>3</sup>, Вишневський О.А.<sup>4</sup>, Богачова Д.О.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Інститут геохімії навколишнього середовища

<sup>2</sup> Київський національний університет імені Тараса Шевченка

<sup>3</sup> Житомирський державний університет імені Івана Франка

<sup>4</sup> Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення

## ІММОБІЛІЗАЦІЯ ЦЕЗІЮ І СТРОНЦІЮ В ГОЛАНДИТОВІ МАТРИЦІ: СИНТЕЗ, ФАЗОУТВОРЕННЯ, ІЗОМОРФНА ЄМНІСТЬ

*Показана можливість ізоморфного заміщення іонів  $Ba^{2+}$  в структурі залізистого голандиту  $BaFe_2Ti_6O_{16}$  на іони  $Sr^{2+}$  і  $Cs^+$  — потенційні складові радіоактивних відходів. Визначено області термостабільності структури голандиту і межі ізоморфного змішування під час заміщення барію на цезій і стронцій. Досліджено кінетику процесу утворення твердих розчинів на основі голандиту з шихти сумісноосаджених гідроксикарбонатів. Встановлено, що кристалізація голандитових фаз не супроводжується кристалізацією проміжних сполук і відбувається за значно менших температур і часу витримки ніж з шихти вихідних оксидів.*

### Вступ

Технологічна можливість виділення цезію або (Cs, Sr)-вмісної фракції під час переробки відпрацьованого ядерного палива стимулює проведення досліджень по розробці принципово нових типів матриць замість скляних (боросилікатних або алюмофосфатних), що нині використовуються для іммобілізації нерозділених ВАР. Радіоізотопи Cs вважаються небезпечними завдяки високій активності  $^{134}Cs$  і  $^{137}Cs$ , наявності довгоіснуючого  $^{135}Cs$  ( $T_{1/2} = 2,3 \times 10^6$  років), летючості за високих температур під час затвердіння рідких відходів. Їх розпад супроводжується емісією  $\beta$ -частинок,  $\gamma$ -променів і трансмутацією ізоотопів Cs до стабільного Ba. Тому Cs-вмісні матриці повинні бути стійкими до ( $\beta$ ,  $\gamma$ ) — опромінення і враховувати перетворення (зміну валентності, іонних радіусів), якими супроводжується процес розпаду ізоотопів Cs. Серед матриць на основі штучних мінералів титанатні голандити ( $Ba(Al,Fe)_2Ti_6O_{16}$ ) можуть бути одними з найбільш перспективних для іммобілізації Cs [1]. Їх вибір обумовлений високою ізоморфною ємністю природного голандиту до лужних металів і геохімічною стійкістю мінералу [2]. Крім того, тверді розчини на основі титанатних голандитів мають високу хімічну (до температур 300–800 °C і тисків 30–50 МПа [3]) і радіаційну ( $\gamma$ ,  $\beta$ -опромінення до  $\sim 2.0 \times 10^{10}$  Gy [4, 5]) стійкості і зберігають електронейтральність голандитової структури під час трансмутації (ядерного перетворення) ізоотопів  $Cs^+$  до стабільного  $Ba^{2+}$ . Існують припущення, що заміщення Al на Fe, який має більший іонний радіус, сприяє входженню Cs в структуру голандиту [6].

Мета статті — викладення результатів дослідження умов синтезу, фазоутворення та ізоморфної ємності до Cs і Sr голандитових керамік рядів  $Ba_xB_{1-x}M_2Ti_6O_{16}$  ( $0 < x \leq 1$ ; B = Sr; M = Fe) і  $Ba_{1-x/2}Cs_xFe_2Ti_6O_{16}$  ( $0,4 \leq x \leq 2$ ; A = Cs; M = Fe).

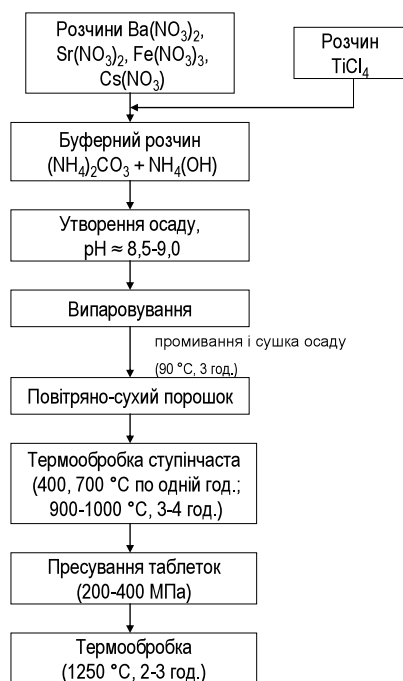
Імітаторами радіоізоотопів під час синтезу було обрано: для одновалентного цезію  $^{137}Cs$ ,  $^{135}Cs$  і  $^{134}Cs - Cs^+$ , для двовалентного  $^{90}Sr - Sr^{2+}$ .

### Синтез матриць на основі голандиту

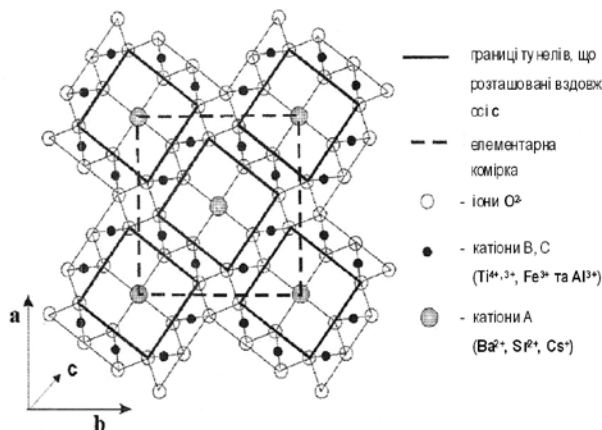
На сьогодні синтез голандитових керамік здійснюється методом холодного пресування і спікання (ХПС, найбільш поширений), гарячого пресування і плавленням механічно подрібненої суміші (шихта) оксидів (карбонатів) на повітрі або у вакуумі [7, 18, 19 (картки # 00-051-1900 і # 00-077-2441), 10]. Метод ХПС потребує досить високих температур (1300 °C, під час плавлення — 1450–1550 °C) і тривалої ізотермічної витримки (15–92 год.), що може призводити до втрати Cs завдяки його високій летючості. Крім того, під час синтезу на повітрі алюмотитанатних Cs-вмісних голандитів утворюються, поряд з Cs-вмісним голандитом, інші фази —  $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$ ,  $Ba_2Ti_9O_{20}$ , а також Cs-вмісні —  $Cs_2O$  і  $CsAlTiO_4$  [6, 11]. Присутність останніх фаз значно зменшує стійкість до вилугування

отриманої кераміки. Метод гарячого пресування (направленого або ізостатичного) потребує складного технологічного супроводження.

У даній роботі застосовано метод ХПС, заснований на використанні термообробленої шихти сумісноосаджених гідроксикарбонатів (СОГ), отриманої в «мокрих» умовах. Синтез голандитових матриць і керамічних матеріалів на їх основі проводився за, наведеною на рис. 1, схемою. Зразки Sr-вмісних голандитів отримано методом термообробки сумісноосаджених гідроксикарбонатів з розчинів солей нітратів Ba, Fe, Sr і  $\text{TiCl}_4$ , а Cs-вмісні — сумісним осадженням Ba, Fe і Ti з додаванням до осаду («прекурсор») розчину нітрату Cs і упарюванням отриманих сумішей за інтенсивного перемішування. Повітряно-суху суміш піддавали термообробці за температури  $900^\circ\text{C}$  протягом 6 год., а Cs-вмісні осади — з поступовим (ступінчастим) виходом на цю температуру (витримка за температури  $400, 600^\circ\text{C}$  по одній год.). Для отримання керамічних зразків порошки пресували у таблетки діаметром 12 мм і товщиною 3–4 мм під тиском 200–400 МПа, піддавали термообробці на повітрі за температури  $900\text{--}950^\circ\text{C}$  впродовж 2–3 год. і довільно охолоджували до кімнатної температури. Швидкість нагрівання й охолодження становила  $10^\circ/\text{хв}$ .



**Рис. 1.** Схема основних етапів синтезу голандитових матриць та керамічних матеріалів на їх основі



**Рис. 2.** Структура голандиту  $\text{A} \times (\text{B}, \text{C})_8 \text{O}_{16}$ , проекція (001), просторова група  $\text{I4}/\text{m}$ , тетрагональна сингонія, іони  $\text{O}^{2-}$  (світлі кружки); катіони B, C ( $\text{Ti}^{4+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Al}^{3+}$ ) (темні кружки); катіони A ( $\text{Ba}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Cs}^+$ ) (затемнені кружки)

### Методи аналізу

Дослідження проводили з використанням рентгенівського порошкового методу (РФА) (установка ДРОН-3,0 з випромінюванням  $\text{Cu K}\alpha$  і Ni фільтром, швидкість зйомки складала  $4^\circ/\text{хв}$ ., напруга 30 кВ, струм 30 мА, діапазон зйомки  $2\theta = 20 - 70^\circ$ , внутрішній стандарт — Si); комплексного термічного аналізу (ДТА) (дериватограф Q-1500D системи "F. Paulik, J. Paulik and L. Erdei", швидкість нагріву  $5^\circ/\text{хв}$ ., охолодження довільне, еталон  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ); ІЧ-спектроскопії (спектрометр UR-20 у діапазоні  $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$  в таблетках KBr, швидкість реєстрації спектрів  $25 \text{ cm}^{-1}/\text{хв}$ .) та електронної мікроскопії з енергодисперсійною системою (СЕМ/ЕДС) (растровий електронний мікроскоп JSM-6700F з системою для мікроаналізу JED-2300). Отримання РЕМ-зображень та визначення хімічного складу

фаз виконувалось за прискорювальної напруги 15 кВ та діаметру зонда 1-2 мкм. Розрахунок концентрацій елементів здійснювався методом ZAF-корекції. Для ідентифікації фаз використовували базу даних рентгенівських характеристик [9].

Валентний стан заліза у голандитах подібного складу раніше був визначений нами методом мессбауерівської спектроскопії [4]. Отримані дані свідчать про тривалентний стан заліза.

### Результати та їх обговорення.

Група кріптомелану (загальна формула  $[A_xB_8(O,OH)_{16}]$ ) хімічно підрозділяється на дві підгрупи: манганатну і титанатну. Манганатна підгрупа  $[AMn_8(O,OH)_{16}]$  включає кілька мінеральних видів у залежності від природи катіону в додекаедричній А-позиції (К, Na, Sr, Ba або Pb). До цієї підгрупи відноситься і мінерал голандит  $[BaMn_8(O,OH)_{16}]$ . Барій у голандиті заміщується на Rb, K, Na, Sr або Pb, а атоми Mn, що знаходяться у 2, 3 і 4 валентному стані, — на  $Ti^{4+}$ ,  $Ti^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ , Al, Mg,  $V^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ , Co, Cu та інші елементи.

Титанатна підгрупа включає мінерал прайдеріт  $[K_2(Al, Fe, Mg, Ti)_8(O,OH)_{16}]$  і чотири барієві різновиди, у яких  $V^{3+}$  або  $Cr^{3+}$  заміщують Ti в октаедричній В-позиції [12]. Голандит утворює обмежений ізоморфний ряд з прайдерітом. Відомі природні Ba–Fe титанати (головні структурні елементи) з голандитовою структурою і широким інтервалом відношень К/Ba і Fe/Ti (наприклад,  $[(K_{1.2}Ba_{0.4})(Fe_{1.1}Mg_{0.2}Ti_{6.7})O_{16}]$  і  $[(Ba_{0.7}K_{0.1})(Fe_{1.1}Ti_{6.9})O_{16}]$  [13], переважна більшість яких кристалізується у структурному типі голандиту ( $[\alpha\text{-}MnO_2$  або  $TiO_2$  (високотемпературна)] з тетрагональною симетрією ( $I4/m$ ,  $Z = 1$ ) [14].

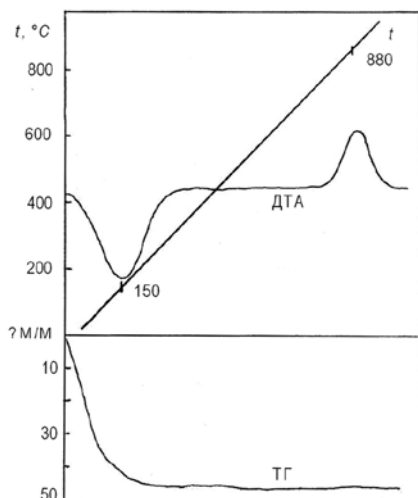
Особливістю складних оксидів зі структурою голандиту є наявність каналів вздовж однієї з кристалографічних вісей кристалу, у яких розміщуються великі катіони лужних і лужноземельних елементів [15]. Для титанатних оксидів з загальною формулою  $A_{2-x}B_{8-y}O_{16}$  голандитову структуру досить детально описано у роботі [16]. Малі за розмірами катіони ( $Ti^{4+}$ ,  $Ti^{3+}$ ,  $Al^{3+}$ ) знаходяться у вершинах октаедрів (позиції «В») (рис. 2).

Пари октаедрів, що з'єднані ребрами, утворюють подвійні ланцюги, які паралельні вісі „с”. Подвійні ланцюги октаедрів, з'єднуючись вершинами, в свою чергу утворюють тримірну ґратку з каналами двох типів (позиції «А»), паралельними вісі „с”. У одному розташовуються один ряд катіонів Ba, інший — вільний. Саме тому у структурі голандиту спостерігаються широкі межі ізоморфних заміщень. У позиції «А» можуть знаходитись одно- і двовалентні катіони — Ba, Cs, Rb, K, Sr, а у «В» — тривалентні Al, Cr, Fe, Ga, Sc, Ti або комбінація чотири- і двовалентних —  $Ti^{4+}$  і  $M^{2+}$  ( $M = Mg, Co, Fe, Ni, Mn, Zn$ ). Структура голандиту може бути моноклінною ( $C2m$ ) або тетрагональною ( $I4/m$ ) і в залежності від співвідношення іонних радіусів катіонів у позиціях «А» і «В» може змінювати свою симетрію [17]. Таким чином, аналіз складу природних голандитів і голандитової структури вказує на можливість ізоморфного входження у структуру ряду катіонів — складових РАВ, зокрема Cs і Sr, а також Mn, Co, Fe.

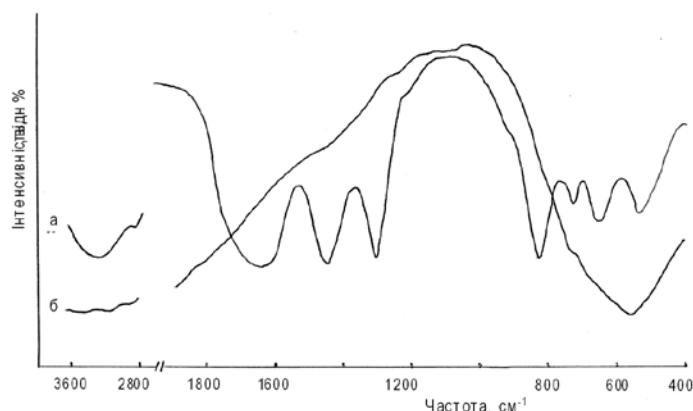
Умови і механізм утворення голандитової фази вивчався на прикладі сумісноосадженої шихти гідроксикарбонатів складу  $BaFe^{3+}_2Ti_6O_{16}$ . Дериватограма шихти містить два термічних ефекта: перший — ендоефект розкладу з втратою легких компонентів ( $H_2O_m$ ,  $CO_2$ ), другий — екзоефект кристалізації (рис. 3). Максимум першого знаходиться за температури 150 °С, а втрата маси складає 44,3 %. Максимум другого — 880 °С без втрати маси. Кінетична крива втрати маси (ТГ) добре описується залежністю  $k\tau = 1/3[1 - (1-\alpha)^{1.3}]$ ,  $\alpha$  — ступінь перетворення,  $\tau$  — час, і згідно робіт [18, 19] характеризує процеси миттєвого зародкоутворення, коли реагуючі частинки змінюються гомотетично (тобто подібно самих собі) у тримірному просторі.

Вигляд термограми дає підстави вважати, що шихта являє собою не суміш окремих гідроксидів та карбонатів (або гідрокарбонатів), а є продуктом хімічної взаємодії компонентів в процесі їх осадження. При цьому ІЧ-спектри шихти свідчать, що утворюється певна кількість місткових карбоксильних і гідроксильних зв'язків. У спектрі повітряно-сухої шихти є смуги поглинання, які відповідають внутрішнім коливанням  $CO_3^{2-}$  іонів [20]: дві вузькі смуги при 730  $cm^{-1}$  і 810  $cm^{-1}$ , а також широка смуга в області 1300 — 1750  $cm^{-1}$  (рис. 4 а). В області валентних коливань ОН—груп (2800 — 3600  $cm^{-1}$ ) знаходиться

широка інтенсивна смуга. Деформаційні коливання молекул води знаходяться близько  $1460\text{ см}^{-1}$ . Під час термообробки шихти поступово зменшується інтенсивність валентних коливань води і  $\text{CO}_3^{2-}$ -груп. Зразки, що термооброблені за температури  $900\text{ }^\circ\text{C}$  і вище, мають суттєву відміну ІЧ-спектрів, особливо в області  $800\text{ — }400\text{ см}^{-1}$  (рис. 4 б).

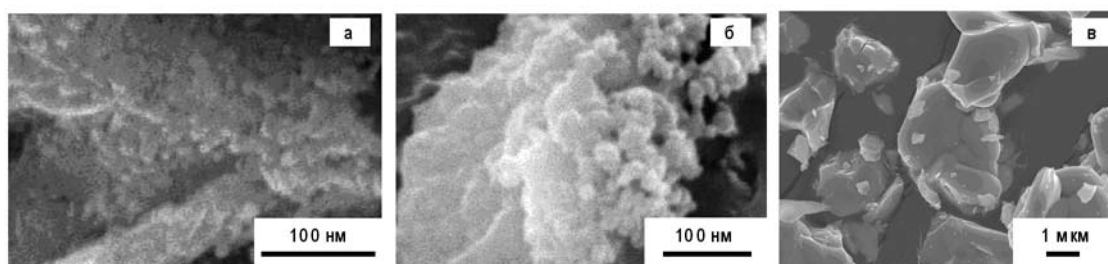


**Рис. 3.** Дериватограма сумісноосадженої шихти гідроксикарбонатів складу  $\text{BaFe}^{3+}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$



**Рис. 4.** ІЧ-спектри сумісноосадженої шихти гідроксикарбонатів складу  $\text{BaFe}^{3+}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$ . а — повітряно-суха; б — термооброблена за температури  $900\text{ }^\circ\text{C}$ .

СЕМ-дослідження продуктів термообробки шихти СОГ показали, що висушена шихта являє собою сильно агломеровані зерна невизначеного габітусу розміром до  $15\text{ нм}$  (рис. 5 а). При підвищенні температури термообробки до  $700\text{ }^\circ\text{C}$  розмір зерен збільшується до  $40\text{—}50\text{ нм}$ . Термообробка шихти за температур  $900\text{—}1100\text{ }^\circ\text{C}$  призводить до формування кінцевих продуктів синтезу з різким ростом розміру зерен від  $3,0$  до  $6,5\text{ мкм}$  (рис. 5 в).

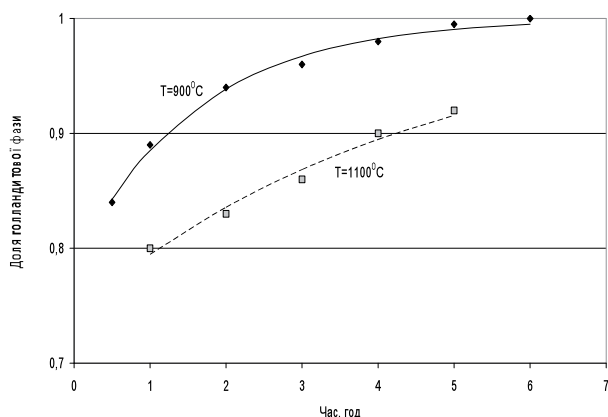


**Рис. 5.** СЕМ-зображення повітряно-сухої (а) та термообробленої (б — за температури  $700\text{ }^\circ\text{C}$  впродовж 2 год., в —  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  впродовж 3 год.) шихти сумісноосаджених гідроксикарбонатів складу  $\text{BaFe}^{3+}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$

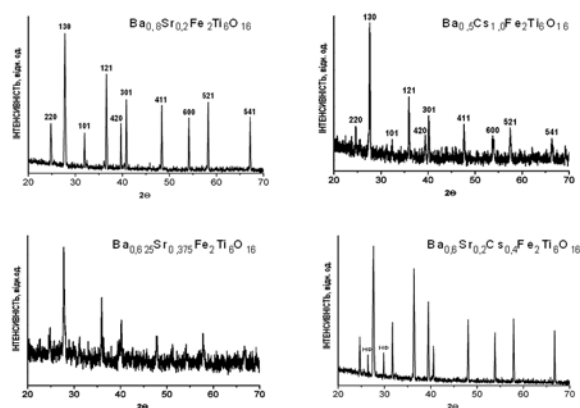
Кінетичні криві утворення голандиту  $\text{BaFe}^{3+}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$  за даними РФА показують, що термообробка сумісноосадженої шихти за температури  $900\text{ }^\circ\text{C}$  з витримкою впродовж 6 год. призводить до формування практично однофазного продукту (рис. 6).

Набір основних відбитків на дифрактограмі зразка індіціюється у тетрагональній сингонії (пр. гр.  $I4/m$ ,  $Z = 1$ ). Величини параметрів елементарної комірки (п. е. к.) голандитової фази на початковому етапі після термообробки за температури  $900\text{ }^\circ\text{C}$  впродовж 1 год. складають  $a = 1,0104\text{ (3) нм}$ ,  $c = 0,2971\text{ (2)}$ . Збільшення часу витримки (6 год.) за цієї температури не змінює фазовий склад зразка, поліпшує його кристалічність і призводить до зменшення п. е. к. голандитової фази ( $a = 1,0085\text{ (2) нм}$ ;  $c = 0,2966\text{ (1)}$ ). Отримані

величини п. е. к. перевищують аналогічні величини для (Ba, Al)—голандиту кераміки synroc ( $a = 0,9982$  нм,  $c = 0,2933$ ) [9] (# 01-084-0509), що пов'язано з більшим іонним радіусом Fe порівняно з Al [20]. За даними ЕДС аналізу хімічний склад голандитової фази практично не відрізняється від цільового (заданого) і перераховується на формулу  $(\text{Ba}_{1,02})(\text{Fe}_{2,04})\text{Ti}_{5,96}\text{O}_{16}$ . Підвищення температури до  $1100^\circ\text{C}$  призводить до зниження швидкості утворення голандиту, що вірогідно пов'язано зі зменшенням реагуючої поверхні за рахунок росту зерен. Наявність двох додаткових (до голандиту) відбитків незначної інтенсивності ( $0,3240$  і  $0,2183$  нм), як показало індиціювання у моноклінній сингонії і наступні експерименти по заміщенню Ba, не викликана моноклінним викривленням голандиту, а обумовлена присутністю домішкової фази, однозначне визначення якої виявилось неможливим. Отримати однофазні зразки за температури  $1100^\circ\text{C}$  і витримки до 5 год. не вдалося.



**Рис. 6.** Кінетика утворення голандиту  $\text{BaFe}^{3+}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$  з термообробленої сумісно-осадженої шихти за температур  $900$  і  $1100^\circ\text{C}$  (за даними РФА)



**Рис. 7.** Дифрактограми зразків Sr- і Cs-вмісних голандитових матриць. НФ — невизначена фаза

Таким чином, результати комплексного дослідження вказують, що сумісно осаdжену шихту гідроксикарбонатів можна розглядати як складнополімерне утворення, в якому певну поєднуючу роль відіграють водневі зв'язки. Термічний розклад шихти відбувається за механізмом миттєвого зародкоутворення, під час якого відбувається перерозподіл зв'язків і відсутні дифузійні процеси з утворенням проміжних фаз не голандитового складу. Утворення голандитової фази починається вже в процесі осаdження шихти гідроксикарбонатів і завершується за температур  $880 - 900^\circ\text{C}$ , що на  $300 - 400^\circ\text{C}$  нижче ніж за методом ХПС шихти оксидів. Узагальнення результатів комплексних досліджень (Ba, Fe)- титанатного голандиту показало, що оптимальний режим його синтезу з шихти сумісноосаdжених гідроксикарбонатів в умовах атмосферного тиску на повітрі відповідає температурі  $900^\circ\text{C}$  з витримкою не менше 6 год.

Ізоморфне заміщення Ba на Sr проведено на зразках ряду  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Fe}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$  ( $0 < x \leq 1$ ) (табл. 1) з вмістом SrO від 2,65 до 11,2 мас. %. Для зразків Г-Sr1 ( $x = 0,20$ ; 2,65 мас. % SrO) і Г-Sr2 ( $x = 0,375$ ; 5,0 % SrO) РФА показав наявність однієї фази зі структурою голандиту (рис. 7). Експериментальні і розраховані дані дифрактограм зразків досить добре узгоджуються: їх різниця складає  $\pm 0,002$  нм. П. е. к. голандитової фази зменшуються порівняно з чистим (Ba-Fe)-голандитом (зр. Г-1Ba, табл. 1) через менший іонний радіус ізоморфнозаміщуючого Sr ( $^{VIII}\text{R}_{\text{Ba}^{2+}} = 0,142$  нм,  $^{VIII}\text{R}_{\text{Sr}^{2+}} = 0,125$  нм [21]).

Збільшення вмісту Sr ( $x = 0,64$ ;  $0,73$ ;  $0,8$ ; зр. Г-Sr3÷5, табл. 1) призводить до появи, поряд з голандитовою, перовськітової фази, вміст якої зростає зі збільшенням вмісту Sr. Для всіх Sr-вмісних зразків п. е. к. голандитових фаз практично не змінюються (з урахуванням помилки визначення), в той час як п. е. к. перовськіту зменшуються і

наближаються до таких для  $\text{SrTiO}_3$  ( $a = 0,3907$ , # 01-089-4934 [9]) завдяки меншому іонному радіусу заміщуючого катіону (рис. 8).

**Таблиця 1.** Фазовий склад зразків і схеми ізоморфізму у структурі голандитових матриць

№ зр.	Формула цільової сполуки	Схема ізоморфізму	Фазовий склад
$\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$		$^{\text{VIII}}\{\text{Ba}^{2+}\} \leftrightarrow ^{\text{VIII}}\{\text{Sr}^{2+}\}$	
Г-1Ba	$x = 0$		Г
Г-Sr1	$x = 0,20$		$\Gamma \gg \text{Ap}^*$
Г-Sr2	$x = 0,375$		$\Gamma \gg \text{Ap}^*$
Г-Sr3	$x = 0,64$		$\Gamma \approx \text{ПС}$
Г-Sr4	$x = 0,73$		$\text{ПС} > \Gamma$
Г-Sr5	$x = 0,8$		$\text{ПС} > \Gamma$
$\text{Ba}_{1-x/2}\text{Cs}_x\text{Fe}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$		$^{\text{VIII}}\{\text{Ba}^{2+}\} \leftrightarrow ^{\text{VIII}}\{^2\text{Cs}^+\}$	
Г-Cs9	$x = 0,40$		$\Gamma \gg \text{Ap}^* + \text{P}^*$
Г-Cs10	$x = 1,00$		$\Gamma \gg \text{Ap}^* + \text{P}^*$
Г-Cs11	$x = 1,60$		Г
Г-Cs12	$x = 2,0$		Г
Г-9a	$\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Cs}_{0,4}\text{Fe}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$	$^{\text{VIII}}\{2\text{Ba}^{2+}\} \leftrightarrow ^{\text{VIII}}\{2\text{Cs}^+ + \text{Sr}^{2+}\}$	$\Gamma \gg \text{Ap}^* + \text{P}^*$

Примітка. Г — голандит; ПС — перовськіт; Ap — арізоніт ( $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \times 3\text{TiO}_2$ ); P — рутил;

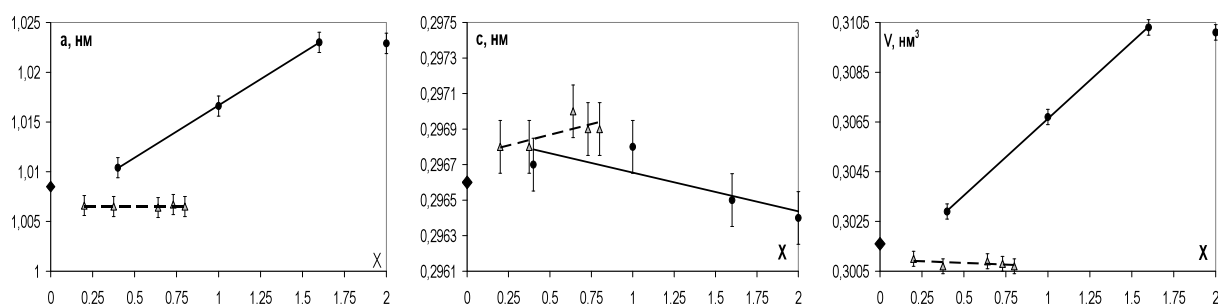
\* — ідентифіковано за допомогою методу рентгеноспектрального аналізу.

**Таблиця. 2.** Хімічний склад та формули Sr-вмісної голандитової фази зразка Г-Sr1 (зр. Г-Sr1, табл.1)

Оксиди/іони	Г-Sr1	
	Хімічний склад (мас. %)	
	G18	G21
SrO	2,74	3,06
BaO	17,35	17,81
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	20,01	20,11
$\text{TiO}_2$	59,90	59,02
Формули, розраховані на 16 атомів кисню		
$\text{Sr}^{2+}$	0,20	0,23
$\text{Ba}^{2+}$	0,89	0,93
$\text{Fe}^{3+}$	1,98	2,00
$\text{Ti}^{4+}$	5,96	5,92

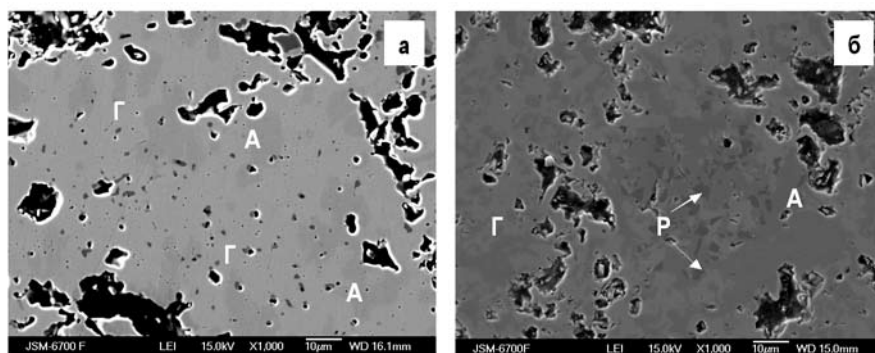
Це вказує на те, що ізоморфне заміщення Ba на Sr у структурі (Ba, Fe) — голандиту має місце у випадку, коли вміст SrO не перевищує  $\sim 5$  мас. %. Тобто Sr-вмісні тверді розчини на основі (Ba, Fe) — голандитової фази утворюються тільки за незначної концентрації SrO ( $\sim$  до 4.1 моль. %). Отримані результати узгоджуються з даними щодо ізоморфної ємності голандитових фаз кераміки synroc [2] і (Ba, Al) — голандиту [22] до Sr. Вміст SrO у цих фазах не перевищує  $\sim 3 - 5$  мас. %.

На дифрактограмі (Sr, Cs)-вмісного зразка (зр. Г-9a, табл. 1) додатково до голандитової фази з'являються два відбитка, однозначно ідентифікувати які методом РФА не вдалося (рис. 7). Параметр „a” і об'єм елементарної комірки голандитової фази зразка збільшуються порівняно з чистим (Ba, Fe)-голандитом (зр. Г-1Ba, табл. 1) через більший іонний радіус ізоморфнозаміщуючого  $\text{Cs}^+$  порівняно з  $\text{Ba}^{2+}$  ( $^{\text{VIII}}R_{\text{Ba}^{2+}} = 0,142$  нм,  $^{\text{VIII}}R_{\text{Cs}^+} = 0,17$  нм), при цьому параметр „с” елементарної комірки практично не змінюється.



**Рис. 8.** Залежність параметрів елементарної комірки (Ba, Fe)-голандитів рядів  $Ba_{1-x/2}Cs_xFe_2Ti_6O_{16}$  (безперервна лінія) і  $Ba_{1-x}Sr_xFe_2Ti_6O_{16}$  (штрих-пунктирна лінія) від мольної долі цезію і стронцію. ♦ —  $BaFe_2Ti_6O_{16}$

Дані РФА загалом підтверджуються СЕМ/ЕДС дослідженням. Разом з тим, на СЕМ-зображеннях зразків, термооброблених за температури 1100 °С, простежується присутність домішкових фаз (10–12 відн. %) — арізонітової (назва арізоніт суперечлива, за складом вважається сумішшю переважно гематиту і рутилу (анатазу) зі співвідношенням 2 : 3 і загальною формулою  $2Fe_2O_3 \times 3TiO_2 = Fe_4Ti_3O_{12}$  [9]) і рутилової (рис. 9).



**Рис. 9.** СЕМ-зображення Sr- і Cs-вмісної голандитової кераміки. (а) — складу  $Ba_{0.8}Sr_{0.2}Fe_2Ti_6O_{16}$  (зр. Г-Sr1, табл. 1), (б) —  $Ba_{0.8}Sr_{0.2}Cs_{0.4}Fe_2Ti_6O_{16}$  (зр. Г-9а) (1100 °С)

Для зразків Г-Sr1 і Г-Sr2 фаз зі структурою перовськіту не виявлено. Склад голандитових фаз цих зразків практично відповідає цільовому складу (табл. 2). Арізонітові фази не містять Ba і Sr (< 1 мас. %) і близькі за складом до залізного титанату, що відповідає розрахованій формулі  $Fe_{4.06}Ti_{2.96}O_{12}$  (табл. 3).

**Таблиця 3.** Хімічний склад та формули арізонітової фази Sr-вмісної голандитової кераміки (зр. Г-Sr1, табл. 1)

Оксиди/іони	Г-Sr1	
	Хімічний склад (мас. %)	
	G19	G20
SrO	< 1	< 1
BaO	< 1	< 1
$Fe_2O_3$	57,88	57,97
$TiO_2$	41,91	42,03
Формули, розраховані на 12 атомів кисню		
$Sr^{2+}$	-	-
$Ba^{2+}$	-	-
$Fe^{3+}$	4,06	4,06
$Ti^{4+}$	2,96	2,96

**Таблиця 4.** Хімічний склад та формули Cs-вмісної голандитової фази (зр. Г-Cs9, табл. 1)

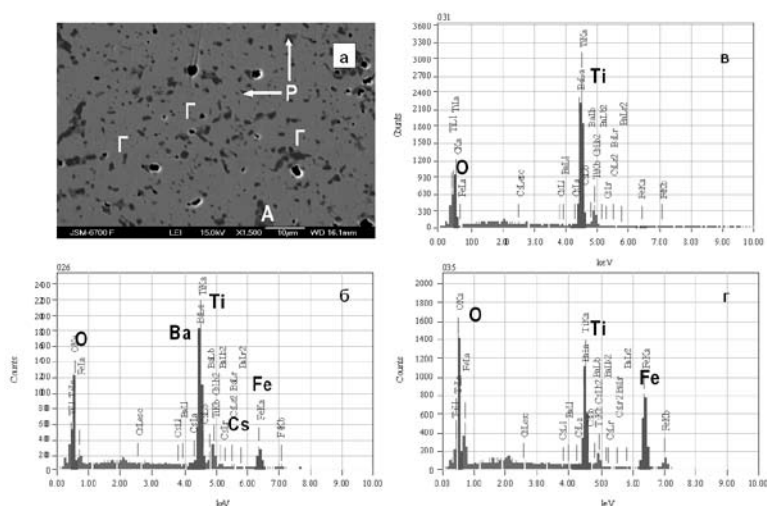
Оксиди/іони	Г-Cs9	
	Хімічний склад (мас. %)	
	G9-1-027	G9-3-038
$Cs_2O$	6,52	6,61
BaO	15,13	15,27
$Fe_2O_3$	19,26	19,39
$TiO_2$	59,09	58,73
Формули, розраховані на 16 атомів кисню		
$Cs^+$	0,38	0,39
$Ba^{2+}$	0,82	0,82
$Fe^{3+}$	1,98	1,99
$Ti^{4+}$	6,11	6,09

*Примітка.* Похибки хімічного складу складають (відн. %): для Cs — 0,5, Ba, Fe — 0,6, Ti — 0,3.

Наявність у зразках незначної кількості інших, окрім голандиту, фаз пов'язано, вірогідно, з тим, що склад вихідної шихти не в повній мірі відповідає найбільш стійкому хімічному складу голандитової фази, а із-за перекриття відбитків рефлексів дифрактограм голандитової і домішкових фаз останні не вдалося ідентифікувати методом РФА.

При заміщенні Ва на Cs зберігається структурний тип основної фази — голандиту (зр. Г-Cs 9÷12, табл. 1). На дифрактограмах Cs-вмісних зразків з'являється кілька додаткових до голандиту відбитків, що належать фазам іншого структурного типу. Під час збільшення вмісту Cs від 6-7 до 25-26 мас. % (по Cs<sub>2</sub>O) об'єм елементарної комірки голандитової фази збільшується (у першу чергу за рахунок зростання параметру „а” елементарної комірки від 0,3029 до 0,3103 нм<sup>3</sup> (рис. 8). П. е. к. „с” незначно зменшується, що, найбільш вірогідно, викликано упорядкуванням великих катіонів (Cs, Ва) в каналних позиціях. Для (Cs, Fe)-зразка (зр. Г-Cs12 з 30,60 мас. % по Cs<sub>2</sub>O) об'єм елементарної комірки голандитової фази дорівнює 0,3101 нм<sup>3</sup>, що вказує на можливість ефективного зв'язування Cs (Ва,Fe)-голандитом до ~ 25-26 мас. % по Cs<sub>2</sub>O (рис. 8).

За даними СЕМ/ЕДС дослідження Cs-вмісні зразки, поряд з основною Cs-вмісною голандитовою фазою, характеризуються наявністю незначної кількості арізонітової і рутилової фаз (рис. 10). Хімічний склад голандитових фаз у зразках близький до цільових. Для зр. Г-Cs9 (табл. 1) склад голандитової фази перераховується на формули (Ba<sub>0.82</sub>Cs<sub>0.38</sub>)(Fe<sub>1.98</sub>)Ti<sub>6.11</sub>O<sub>16</sub> і (Ba<sub>0.82</sub>Cs<sub>0.39</sub>)(Fe<sub>1.99</sub>)Ti<sub>6.09</sub>O<sub>16</sub> (табл. 4).



**Рис. 10.** СЕМ-зображення голандитової кераміки (а) (Г — голандитова фаза, А — арізонітова, Р — рутилова) та ЕДС-спектри голандитової (б), рутилової (в) та арізонітової фаз (г) (зр. Г-Cs9, табл. 1)

**Таблиця 5.** Хімічний склад та формули арізонітової фази Cs-вмісної голандитової кераміки (зр. Г-Cs9, табл. 1)

Оксиди/іони	Г-Cs9	
	Хімічний склад (мас. %)	
	G021	G034
Cs <sub>2</sub> O	< 1	< 1
BaO	1,34	1,68
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	55,46	55,26
TiO <sub>2</sub>	42,59	42,45
Формули, розраховані на 12 атомів кисню		
Cs <sup>+</sup>	-	-
Ba <sup>2+</sup>	0,05	0,06
Fe <sup>3+</sup>	3,92	3,92
Ti <sup>4+</sup>	3,03	3,03

**Таблиця 6.** Хімічний склад та формули рутилової фази Cs-вмісної голандитової кераміки (зр. Г-Cs9, табл. 1)

Оксиди/іони	Г-Cs9	
	Хімічний склад (мас. %)	
	G023	G024
Cs <sub>2</sub> O	< 1	< 1
BaO	< 1	< 1
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,20	1,05
TiO <sub>2</sub>	98,29	98,10
Формули, розраховані на 2 атоми кисню		
Cs <sup>+</sup>	-	-
Ba <sup>2+</sup>	-	-
Fe <sup>3+</sup>	0,01	0,01
Ti <sup>4+</sup>	0,99	0,98



У арізонітовій фазі вміст  $\text{Cs}_2\text{O}$  і  $\text{BaO}$  складають близько 1 мас. %, а  $\text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{TiO}_2$  (табл. 5). Рутилова фаза містить близько 98 %  $\text{TiO}_2$  з домішками Fe (1,1-1,20 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), що досить характерно для природного рутилу [23] (табл. 6).

Таким чином, цезій у Cs-вмісних голандитових зразках знаходиться у голандитовій фазі. У арізоніті і рутилі його вміст відповідає похибці визначення.

## Висновки

1. (Ba, Fe)-титанатний голандит ( $\text{BaFe}^{3+}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$ ) і (Cs, Sr)-вмісні тверді розчини на його основі, що отримані термообробкою шихти сумісноосаджених компонентів (гідроксикарбонатів), кристалізуються у тетрагональній сингонії (пр. гр.  $I4/m$ ).

2. Кристалізація голандитових фаз з нанорозмірних аморфних систем сумісноосаджених гідроксикарбонатів не супроводжується кристалізацією проміжних сполук і відбувається за значно менших температур (на 200 – 300 °) і часу термообробки (на порядок), ніж з шихти вихідних оксидів. При цьому під час синтезу Cs-вмісних голандитів виключаються або суттєво знижуються втрати Cs.

3. (Ba, Fe) - титанатний голандит утворює обмежений ряд твердих розчинів з Cs і Sr. Граничне значення (у мас. % по оксиду) для Cs досягає ~ 25 – 26, а Sr – ~ 5. Отриманий поріг розчинності Cs є достатнім для ефективного зв'язування Cs у складі (Ba, Fe)-титанатного голандиту.

1. Carter M.L. Hollandite-rich ceramic melts for the immobilisation of Cs / Carter M.L., Vance E.R., Li H. // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. – 2003. – V. 807. – P. 249–254.
2. Ringwood A.E. Disposal of high level nuclear wastes: a geological perspective / Ringwood A.E. // Mineralogical magazine. – 1985. – V. 49. – P. 159–176.
3. Ringwood A.E. Immobilization of high level reactor wastes in SYNROK / Ringwood A.E., Kesson S.E., Ware N.G. [et. al.] // Nature. – 1979. – N 278. – P. 219–223.
4. Шабалин Б.Г. Синтез голландитов и изоморфизм в них / Шабалин Б.Г., Польшин Е.В. // Минерал. Журнал. – 2001. – Т. 23. – № 1. – С. 63–68.
5. Abdelouas A., Utsunomiya S., Suzuki T., Grambow B., Advocat T., Bart F., Ewing R. Effects of ionizing radiation on the hollandite structure-type:  $\text{Ba}_{0.85}\text{Cs}_{0.26}\text{Al}_{1.35}\text{Fe}_{0.77}\text{Ti}_{5.90}\text{O}_{16}$  / Abdelouas A., Utsunomiya S., Suzuki T. [et. al.] // American Mineralogist. 2008. – V. 93. – N 1. – P. 241–247.
6. Aubin V. Synthesis, characterization and study of the radiation effects on hollandite ceramics developed for cesium immobilization / Aubin V., Caurant D., Gourier D. [et.al.] // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. – 2003. – V. 807. – P. 315–320.
7. Carter M.L. Fabrication, Characterisation, and Leach Testing of Hollandite  $(\text{Ba,Cs})(\text{Al,Ti})_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$  / Carter M.L., Vance E.R., Mitchell D.R.G. [et.al.] // J. Mater. Res. – 2002. – V. 17. – N 10. – P. 2578–2589.
8. Kesson S.E. The immobilization of Cesium in Synroc Hollandite / Kesson S.E. // Radioact. Waste Manag. Nucl. Fuel Cycle. – 1983. – V. 2. – P. 53–71.
9. Powder diffraction file 2003. PDF-2, Database. Sef.1-89.
10. Whittle K.R. Structural studies of hollandite-based radioactive waste form / Whittle K.R., Ashbrook S.E., Redfern A.T. [et.al.] // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. – 2003. – V. 807. – P. 339–344.
11. Guha J.P., Kolar D., Volavsek B. Preparation and characterization of new ternary compounds the system  $\text{BaO-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  // Journal solid state chemistry. – 1984. – V. 55. – N 2. – P. 125–132.
12. Дмитриева М.Т. Кристаллохимия природных Ba-(Ti,V,Cr,Fe,Mg,Al)-голландитов / Дмитриева М.Т., Рассветаева Р.К., Болотина Н.В., Новгородова М.Н. // Докл. Акад. Наук СССР, серия наук о Земле. – 1992. – Т. 326. – С.158–162.
13. Gaspar J.C. Composition of priderite in phlogopitites from the Catal o I carbonatite complex. Brazil / Gaspar J.C., Conceicao E. S., De Araujo D.P. // Mineral. Mag. – 1994. – V. 58. – P. 409–415.
14. Mitchel R.H. Rare earth element-bearing tausonite and potassium barium titanates from the Little Murun potassic alkaline complex, Yakutia, Russia / Mitchel, R.H. Vladykin, N.V. // Mineral. Mag. – 1993. – V. 57. – P. 651–664.
15. Miura H. The crystal structure of hollandite / Miura, H. // Mineralogical Journal of Japan. – 1986. – V.13. – N 3. – P. 119–129.
16. Sinclair W. The structure and chemistry of a barium titanate hollandite-type phase / Sinclair W., Laughlin G.M., Ringwood A.E. // Ibid. – 1980. – B 36. – P. 2913–2918.
17. Zhang J. Hollandite-type phases: geometric consideration of unit-cell size and symmetry / Zhang J., Burnham C.W. // Am. Mineral. – 1994. – V. 79. – P. 168–174.
18. Шестак Я. Теория термического анализа: физико-химические свойства твердых неорганических веществ / Шестак Я. – М.: Мир. 1987. – 456 с.
19. Уэдпандт У. Термические методы анализа / Уэдпандт У. – М.: Мир. 1978. – 526 с.
20. Плюснина И.И. Инфракрасные спектры силикатов / Плюснина И.И. – М.: МГУ. 1967. – 188 с.
21. Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides / Shannon R.D. // Acta Cryst. – 1976. – A 32. – P. 151–167.

22. Петров С.А. Синтез и исследование пределов изоморфной смесимости в фазах туннельной структуры типа голландита, кристаллизующихся в системах  $\text{Cs}_2\text{O}(\text{MeO})\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  ( $\text{Me} = \text{Ba}, \text{Sr}$ ) / Петров С.А., Григорьева Л.Ф., Синельщикова О.Ю. [и др.]. // Физика и химия стекла. — 2003. — Т.29. — №3. — С. 442–449.
23. Povarennykh A.S. Crystal chemical classification of minerals / Povarennykh A.S. — New-York. London: Plenum Press. 1972. — V. 1–2. — 776 p.

**Шабалин Б.Г., Титов Ю.А., Чумак В.В., Вишневский А.А., Богачова Д.О. ИММОБИЛИЗАЦИЯ ЦЕЗИЯ И СТРОНЦИЯ В ГОЛЛАНДИТОВЫЕ МАТРИЦЫ: СИНТЕЗ, ФАЗООБРАЗОВАНИЕ, ИЗОМОРФНАЯ ЕМКОСТЬ**

*Показана возможность изоморфного замещения ионов  $\text{Ba}^{2+}$  в структуре железистого голландита  $\text{BaFe}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$  на ионы  $\text{Sr}^{2+}$  и  $\text{Cs}^+$  — потенциальные составляющие радиоактивных отходов. Определены области термостабильности структуры голландита и границы изоморфного смешивания при замене бария на цезий и стронций. Исследована кинетика процесса образования твердых растворов на основе голландита из шихты совместноосажденных гидроксокарбонатов. Установлено, что кристаллизация голландитовых фаз не сопровождается кристаллизацией промежуточных соединений и происходит при значительно меньших температурах и времени выдержки, чем из шихты исходных оксидов.*

**Shabalin B.G., Titov Yu.A., Chumak V.V., Vishnevskiy A.A., Bogachova D.O. CESIUM AND STRONTIUM IMMOBILIZATION INTO THE HOLLANDITE MATRICES: SYNTHESIS, PHASE FORMATION, ISOMORPHIC CAPACITY**

*The possibility for isomorphic replacement of the  $\text{Ba}^{2+}$  ions in the  $\text{BaFe}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$  ferruginous hollandite structure with  $\text{Sr}^{2+}$  and  $\text{Cs}^+$  ions — radioactive waste potential components has been demonstrated. Thermal stability areas of hollandite structure and boundaries of isomorphic mixing as strontium and cesium in place of barium are determined. Kinetics of solid solution making process based on hollandite from the mixture of coprecipitated hydroxocarbonates is investigated. It is established that crystallization of hollandite phases is not followed by crystallization of intermediate compounds and takes place at significantly lower temperatures and time of standing than from the mixture of initial oxides.*